

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05299105 A**

(43) Date of publication of application: **12.11.93**

(51) Int. Cl.

H01M 8/02
H01M 8/10

(21) Application number: **04104325**

(22) Date of filing: **23.04.92**

(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor:
MAKIHARA HIROSHI
KOBAYASHI KAZUTO
KURODA KENOSUKE
UCHIDA TOSHIYUKI

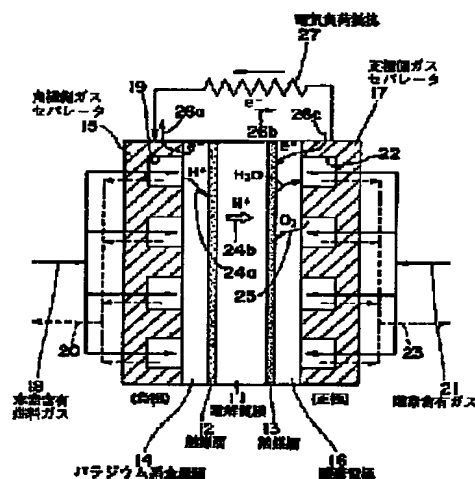
(54) **FUEL BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel battery to which a reformed gas can be directly supplied.

CONSTITUTION: In a fuel battery in which a gas 18 containing hydrogen is used as a fuel, a palladium series metal film 14 is provided as a hydrogen separation film of selectively transmitting hydrogen into the hydrogen pole side of a proton conduction type electrolyte layer 11. Hydrogen is preferentially transmitted from the gas touching the hydrogen pole through the palladium series metal film and transferred to the foregoing electrolyte layer to generate an electric power, so that a reformed gas can be supplied as a fuel direction to the battery without the gas containing hydrogen obtained by particularly reforming the fuel being refined with high purity in advance.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-299105

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

E 9062-4K
9062-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-104325

(22)出願日 平成4年(1992)4月23日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 牧原 洋

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 小林 一登

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 黒田 健之助

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 光石 俊郎 (外1名)

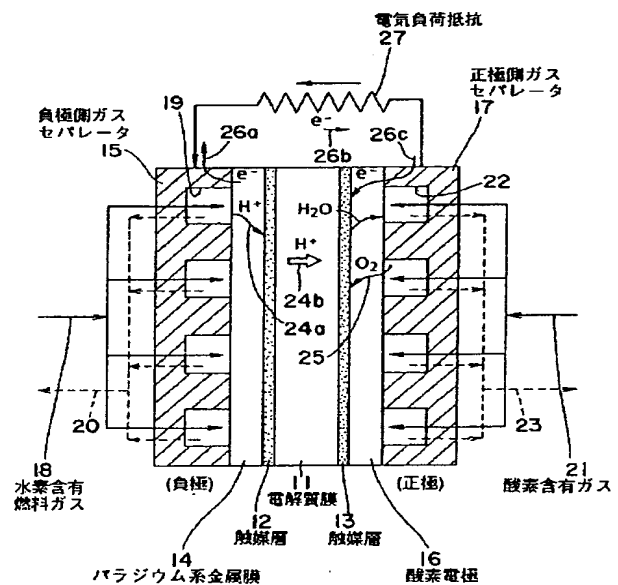
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【目的】 改質ガスを直接当該燃料電池に供給できる燃料電池を提供することを目的とする。

【構成】 水素含有ガス18を燃料として作動する燃料電池において、プロトン伝導型の電解質層11の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜としてパラジウム系金属膜14を配設してなり、当該パラジウム系金属膜14を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層11に伝達して発電を行うもので、特に当該燃料を改質して得られる水素含有ガスをあらかじめ高純度に精製することなく直接改質ガスを燃料として当該電池の水素極に供給できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素を含有するガスを燃料として作動する燃料電池において、プロント伝導型の電解質層の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜を配設してなり、当該水素分離膜を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層に伝達して発電を行うことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

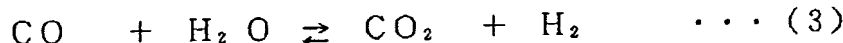
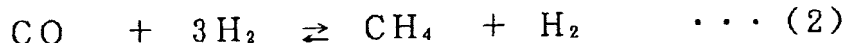
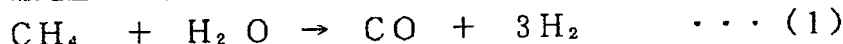
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メタン等の炭化水素又は、メタノール等のアルコールを燃料とする燃料電池に関し、特に当該燃料を改質して得られる水素含有ガスをあらかじめ高純度に精製することなく直接に改質ガスを燃料として当該電池の水素極に供給し得るように工夫したものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、資源の枯渇問題を有する化石燃料を使う必要がない上、騒音をほとんど発生せず、エネルギーの回収効率も他のエネルギー機関と較べて非常に高くできる等の優れた特徴を持っているため、例えばビルディング単位や工場単位の比較的小型の発電プラントとして利用されている。近年、この燃料電池を車載用の内燃機関に代えて作動するモータの電源として利用し、このモータにより車両等を駆動することが考えられている。この場合に重要なことは、反応によって生成する物質をできるだけ再利用することは当然のこととして、車載用であることから明らかなように、余り大きな出力は必要でないものの、全ての付帯設備と共に可能な限り小型であることが望ましく、このような点からイオン交換膜を使用する燃料電池、特に固体高分子電解質膜燃料電池が注目されている。

【0003】ここで、一例として固体高分子電解質膜燃料電池本体の基本構造を図4を参照しながら説明する。同図に示すように、電池本体01は固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bが接合される



【0007】上記メタン等の炭化水素の改質反応は、熱力学的平衡の観点から、温度が高く、圧力が低かつ水蒸気比が多いほど、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ の濃度が高くなる方に反応が進行する。

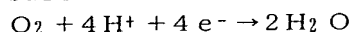
【0008】その結果、改質器の出口ガスは、 H_2 のほか CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 のガスが含まれるが、一般に燐酸型や固体高分子電解質膜型の燃料電池では、 CO が触媒毒となるため、改質器からの改質ガスは直接燃料電池用の燃料ガスとしては使用できない。

【0009】そこで、改質ガスを CO 変成器に送入し

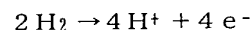
ことにより構成されている。そしてこの接合体は、固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bを合せた後、ホットプレス等することにより製造される。また、ガス拡散電極03A、03Bはそれぞれ反応膜04A、04B及びガス拡散膜05A、05Bが接合されたものであり、電解質膜02とは反応膜04A、04Bの表面が接触している。したがって、電池反応は主に電解質膜02と反応膜04A、04Bとの間の接触面で起こる。また、上記ガス拡散電極03Aの表面には、酸素供給溝06aを有するガスセパレータが、また他方のガス拡散電極03Bの表面には水素供給溝07aを有するガスセパレータ07がそれぞれ接合されており、酸素極と水素極を構成している。

【0004】そして、酸素供給溝06a及び水素供給溝07aは酸素及び水素をそれぞれ供給すると、酸素、水素は、各々のガス拡散膜05A、05Bを介して反応膜04A、04B側へ供給され、各反応膜04A、04Bと電解質膜02との界面で次のような反応が起こる。

反応膜04Aの界面：



反応膜04Bの界面：



ここで、 4H^+ は電解質膜02を通して水素極から酸素極へ流れるが、 4e^- は負荷08を通して水素極から酸素極へ流れることになり、電気エネルギーが得られる。

【0005】ところで、炭化水素又はアルコールを原料として用いた場合、燃料電池を稼働して電力を得る従来の方法としては、図3に示すようなものがある。同図において、原料ガスをまず脱硫したのち、所定の割合でスチームを混合して改質器に送入すると改質触媒の存在下に次のような水蒸気改質反応が進行する。すなわち、メタンの例で示すと、下記「化1」に示す反応式(1)～(3)の反応が進行する。

【0006】

【化1】



て、触媒存在下に前述の反応(3)により CO を H_2 に転換し、 CO 濃度を0.5～1%程度に軽減することが行われる。さらに CO 濃度を低下させる必要のある場合には、 CO 変成後のガスをさらにガス精製装置にかけ、例えば CO を10ppm以下になるまで純度を上げることが行われる。この時のガス精製法としては、深冷分離法、吸着分離法、パラジウム触媒によるデオキソ法、湿式吸収精製法、パラジウム系合金膜による拡散法などの手段がある。

【0010】このようにして得られる高純度の水素を含

有する（特に、CO濃度を低減した）ガスを燃料電池の水素極に供給し、他方、酸素極には空気もしくは酸素ガスを供給することで、水素の燃焼熱を直流電力に変換させている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】前述したような従来技術では、燃料電池の特に電極部触媒反応層を被毒させないように特にCOの濃度低減に複雑な処理工程（図3参照）を余儀なくされている。

【0012】すなわち、水蒸気改質反応以降においては以下のような欠点がある。

- 1) CO変成器を必要とする。
- 2) 場合によっては、さらに高度精製装置を必要とする。
- 3) その結果、装置費、運転費とも高価となり経済性を悪くしている。

【0013】本発明は上記問題に鑑み、改質ガスを直接当該燃料電池に供給できる燃料電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明に係る燃料電池の構成は、水素を含有するガスを燃料として作動する燃料電池において、プロトン伝導型の電解質層の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜を配設してなり、当該水素分離膜を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層に伝達して発電を行うことを特徴とする。

【0015】以下、本発明に係る燃料電池の内容を詳細に説明する。

【0016】図1には本発明に係る燃料電池の概略を示す構成図である。同図に示すように、電解質膜11の一方の側面に水素解離用の触媒層12を設けると共に他方の側面に水素酸化用の触媒層13を設けている。また、一方の水素解離用の触媒層12の側面には水素電極を兼ねる水素分離膜としてのパラジウム系金属膜14並びに負極側ガスセパレータ15を順次重ね合わせている。他方の水素酸化用の触媒層13の側面にも多孔質性の酸素電極16並びに正極側ガスセパレータ17を順次重ね合わせている。

【0017】そして、改質ガスとしての水素含有燃料ガス18は上記負極側ガスセパレータ15に形成された燃料ガス流路19に供給され、一部水素が消費された後、ストリーム20として系外に排出される。他方、空気などの酸素含有ガス21は、反対側の正極側ガスセパレータ17に形成された酸素含有ガス流路22に供給され、一部酸素が消費された後、ストリーム23として系外に排出される。

【0018】ここで上記水素電極を兼ねる水素分離膜としてのパラジウム系金属膜14は、水素含有燃料ガス1水素解離用の触媒層12において、

8中の水素のみを選択的に透過させる能力を有するものであり、上記水素含有燃料ガス18の水素を当該パラジウム系金属膜14中を透過してプロトン伝導型の電解質膜11に導くようにしている。

【0019】この水素を選択的に透過させるパラジウム系金属膜14としては、例えばPd単味膜、Pd-Ag合金膜、Pd-Y合金膜、Pd-Ag-Au-Ru合金膜などを挙げることができる。

【0020】これらのパラジウム系金属膜における水素の通過については、Grahamの発見以降多くの研究がなされており、その透過機構の設定は、次のとおりである。

- (1) 処理ガス側の膜の表面に水素分子が吸着する。
- (2) 吸着水素分子が吸着したまま水素原子に解離する。
- (3) 吸着原子が電離しプロトンと電子に分離し、電子を金属格子に授与する。
- (4) プロトンの状態で膜の処理ガス側から反対側（精製水素側）に拡散する。
- (5) 反対側でプロトンが金属格子から電子を受容し吸着状の原子が生成する。
- (6) 吸着水素原子2個の結合により、吸着水素分子を生成する。
- (7) 膜面から水素分子の脱着する。

上述のステップにより、解離吸着してプロトン状態になりうる水素のみが、膜中を拡散透過できることとなる。

【0021】次に、上記パラジウム系金属膜14を水素極とした燃料電池の燃料として供給される水素と酸との挙動と発生する電力との関係について、以下に説明する。

【0022】まず、水素は負極側の燃料ガス流路19側から前記パラジウム系金属膜14に浸入し、当膜の選択的水素透過機能により、プロトン H^+ 24a状態で当該パラジウム系金属膜14の他端に移動したのち、水素分子の状態で水素解離用の触媒層12に拡散する。次に当該触媒層12の触媒作用で水素分子は解離してプロトン H^+ と電子 e^- とを生成する。さらに、当該プロトン H^+ は、電解質膜11を拡散するプロトン H^+ の流れ24bとなって、水素酸化用の触媒層13に到達し、正極側の酸素含有ガス流路22側から多孔性の酸素電極15の中を拡散してくる O_2 の流れ25ならびに、外部電気回路を通じて流入する。電子 e^- の流れ26cと合流して反応し、 H_2O を生成する。当該 H_2O は酸素電極15の中を O_2 の流れ25とは逆向きに拡散して正極側酸素含有ガス流路20に到達し排出される。

【0023】すなわち、電極部での反応をまとめると、下記「化2」に示すようになる。

【0024】

【化2】



水素酸化用の触媒層13において、



【0025】上記反応(4)で生成する電子 e^- は、電子 e^- の流れ26a、26b、26cとなって反対極側に移動し反応(5)に寄与する。このとき、電子 e^- の流れが電気負荷抵抗27を通過する際、電力として出力されることになる。

【0026】上記説明においては、負極側に設けた水素を選択的に透過させる水素分離膜としてのパラジウム系金属膜14は、図1に示すように電解質膜11の側面に設けた水素分離膜用の触媒層12の一側面に設けているが、この水素分離膜用の触媒層12を用いないで構成してなる燃料電池の説明を図2を参照して説明する。

【0027】図2に示す燃料電池の構成は、図1に示す燃料電池と比べると、電解質膜11の側面にパラジウム系金属膜14を直接接合し、水素分離膜用の触媒13を不用としている点が異なるものであるが、その他の構成は図1に示す燃料電池の構成と同様としている。よって、重複する部材については、重複した番号を付してその説明は省略する。

【0028】次に、上記パラジウム系金属膜14を水素極とし且つ直接電解質膜11と接合してなる燃料電池の

水素を選択的に透過するパラジウム系金属膜14の表面(水素極側)において、



水素酸化用の触媒層13において、



【0032】上記反応(6)で生成する電子 e^- は、電子 e^- の流れ26a、26b、26cとなって反対極側に移動し反応(7)に寄与する。このとき、電子 e^- の流れが電気負荷抵抗27を通過する際、電力として出力されることになる。

【0033】上記、パラジウム系金属膜14は、水素を吸着解離・電離させる作用があり、水素は膜中をプロトン H^+ の状態に移動する。従って、パラジウム系金属膜14と電解質膜11とを直接接合することで、プロトン H^+ の流れをパラジウム系金属膜14から電解質膜11に受け渡すことができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明による燃料電池が有効であることを、以下の実施例に基づいて説明する。電圧×電流特

燃料として供給される水素と酸との挙動と発生する電力との関係について、以下図2を参照して説明する。

【0029】先ず、水素は負極側の燃料ガス流路19側から前記パラジウム系金属膜14に浸入し、当膜の選択的水素透過機能により、プロトン H^+ 24a状態で当該パラジウム系金属膜14の他端に移動したのち、プロトン H^+ 24aの状態のままで当該電解質膜11の中に進入し、さらに、当該プロトン H^+ は、電解質膜11を拡散するプロトン H^+ の流れ24bとなって、水素酸化用の触媒層13に到達し、正極側の酸素含有ガス流路22側から多孔性の酸素電極15の中を拡散してくる O_2 の流れ25ならびに、外部電気回路を通じて流入する。電子 e^- の流れ26cと合流して反応し、 H_2O を生成する。当該 H_2O は酸素電極15の中を O_2 の流れ25とは逆向きに拡散して正極側酸素含有ガス流路20に到達し排出される。

【0030】すなわち、電極部での反応をまとめると、下記「化3」に示すようになる。

【0031】

【化3】

性(I V特性)が $0.75\text{V} \times 0.2\text{A}/\text{cm}^2$ すなわち電力密度で $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ にて電池を動作させるとき、電池を流れる水素のフラックスを求めてみる。電池の電圧効率を64%として、1W当りの水素必要量は約 $0.025\text{mol}/\text{h} \cdot \text{w}$ であるから、電力密度 $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ のときの水素フラックス ϕ_{H_2} は $(0.025)(0.15)\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} = 1.37\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{mm}$ となる。つぎに、前記の水素フラックスを得るためのパラジウム系金属膜の条件を検討してみる。当該パラジウム系金属膜を通しての水素フラックス ϕ_{H_2} は、下記「数1」に示す式で与えられる。

【0035】

【数1】

$$\phi H_2 = K \cdot \exp \left[-E_a / RT \right] \cdot (\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}) \quad \dots (1)$$

ここで、

K : 水素透過係数 ($\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{mm}$)

P_H, P_L : それぞれ水素についての上流側分圧、下流側分圧(atm)

E_a : 拡散に対する活性化エネルギー ($= 2550 \text{ cal/mol}$)

R : 気体定数 ($= 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$)

T : 絶対温度 (K)

【0036】ここで、操作温度を 120°C ($= 393 \text{ K}$)とし、下流側水素分圧は仮に $P_L = 0 \text{ atm}$ とする。また、パラジウム系金属膜として、 $\text{Pd} \cdot \text{Ag}$ 合金膜を採用する。その膜厚と水素透過係数とは反比例するので、膜厚を調整することで、水素透過係数 K を所定値に設定することができ、比較的容易に $K = 200 \sim 300$ の値を実現することができる。上記数式(1)から、水素フラックス $\phi H_2 = 1.37 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{mm}$ を得る上流側水素分圧 P_H を求めると、 $P_H = 0.0143 \sim 0.0322 \text{ atm}$ となる。

【0037】従って、水素含有燃料ガスの全圧を 2 atm で操作する場合には、同燃料ガス中の水素濃度は $0.7 \sim 1.6$ モル%のオーダーであれば良いこととなる。

【0038】しかし、実際には下流側水素分圧はゼロではないこと、水素以外のガス成分は、当該パラジウム係

金属膜の上流側および下流側に形成されるガス境膜において水素の拡散に対して抵抗となるため、上述の上流側分圧又は上流側水素濃度の値よりも大きい値が必要となるが、上述の条件値を目安として燃料電池の成立条件を繰り込み、試作した実施例を以下に示す。

【0039】(実施例1)本例は、図1に示した燃料電池の構成に係る実施例であり、パラジウム系合金膜14として $\text{Pa} \cdot \text{Ag}$ 合金膜を用い、構造および操作条件と及び得られた発電特性の結果を以下に示す。

【0040】燃料電池に通電させた水素含有ガスおよび酸素含有ガスは、電池性能から見て過剰となっているが、本発明で提案した電池構成で発電できることが判った。

【0041】

(1) 電池の構造条件

セルの有効発電面積 : $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$

電解質膜 (材質) : パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜

(膜厚さ) : $125 \mu\text{m}$

(イオン交換容量 A_e) : 1.1 meq/g-resin

触媒層 (材質) : Pt担持カーボン粒子層 (水素極側、酸素極側)

(膜厚さ) : 0.12 mm

(Pt担持量) : 1.5 mg/cm^2

水素分離金属膜 (材質) : $\text{Pa} \cdot \text{Ag}$ 合金膜

(Ag含有率) : $25 \text{ wt}\%$

(膜厚さ) : 約 $10 \mu\text{m}$

酸素電極 (材質) : 多孔質カーボン製シート

(厚さ) : 約 0.4 mm

ガスセパレータ (材質) : SUS316L

(溝形状) : 巾 $0.4 \text{ mm} \times$ 深さ $0.5 \text{ mm} \times$ ピッチ 1 mm

(2) 操作条件

温度 : 100°C

圧力 : 常圧

水素含有ガス (組成) : H_2 : 30モル%, H_2O : 30モル%,

N_2 : 38.5モル%, CO : 1.5モル%

(流量) : 1200 Ncc/min

酸素含有ガス（組成）：加湿空気（ O_2 ：19%， N_2 ：71%，
 H_2O ：10%）
（流量）：1500Ncc/min

(3) 発電性能

電圧：0.7V

電流密度：0.08A/cm²

【0042】（実施例2）次に、図2に示した燃料電池の構成に係る実施例を説明する。本実施例では、パラジウム系合金膜14としてPa・Ag合金膜を用い、直接電解質膜11と接合している。この構造および操作条件と及び得られた発電特性の結果を以下に示す。

【0043】燃料電池に通電させた水素含有ガスおよび

酸素含有ガスは、電池内でガス側に濃度分布が形成されないように、電池性能から見て過剰供給量となっているが、本発明で提案した電池構成で発電できることが判った。

【0044】

(1) 電池の構造条件

セルの有効発電面積：5cm×5cm

電解質膜（材質）：パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜

（膜厚さ）：125μm

（イオン交換容量Ae）：1.1meg/g-resin

触媒層（材質）：Pt担持カーボン粒子層（ただし、酸素極側のみ）

（膜厚さ）：0.12mm

（Pt担持量）：1.5mg/cm²

水素分離金属膜（材質）：Pa・Ag合金膜

（Ag含有率）：25wt%

（膜厚さ）：約10μm

酸素電極（材質）：多孔質カーボン製シート

（厚さ）：約0.4mm

ガスセパレータ（材質）：SUS316L

（溝形状）：巾0.4mm×深さ0.5mm×ピッチ1mm

(2) 操作条件

温度：101℃

圧力：常圧

水素含有ガス（組成）： H_2 ：20モル%， H_2O ：30モル%，
 N_2 ：48.5モル%， CO ：1.5モル%

（流量）：1240Ncc/min

酸素含有ガス（組成）：加湿空気（ O_2 ：19%， N_2 ：71%，
 H_2O ：10%）

（流量）：1550Ncc/min

(3) 発電性能

電圧：0.71V

電流密度：0.05A/cm²

【0045】

【発明の効果】以上、実施例と共に述べたように本発明に係る燃料電池によれば、パラジウム系金属膜を水素極として用いたので、水素のみを選択的に透過でき下記に示す効果を奏する。

1) 従来法のように高純度水素を得るためにCOシフト反応後さらに残存するCOを触媒で選択的に燃焼（ $CO \rightarrow CO_2$ ）させるデオキシ法あるいは膜分離法や吸着精製法などによって水素を精製する必要がなくなり、システム全体が簡素化、コンパクト化される。

2) 燃料電池の構成は、従来法に比較して特に複雑にな

ることはない。

3) また、パラジウム系金属膜を直接電解質膜と接合する場合には、触媒層が不要となり、構造が簡素化する。

4) それ故に、上記1)～3)の効果により省エネ・省資源に貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一実施例に係るガスセパレータの分解斜視図である。

【図2】図1のセパレータの部品構造を示す説明図である。

【図3】試験結果の電池性能曲線を示すグラフである。

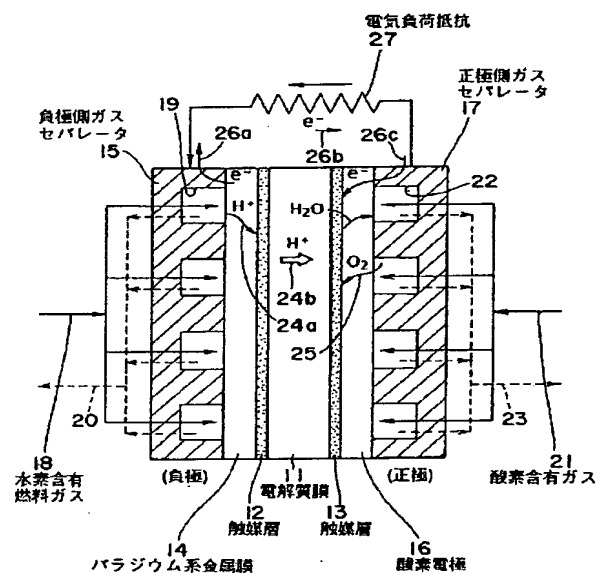
【図 4】固体高分子電解質膜燃料電池を示す構成図である。

【符号の説明】

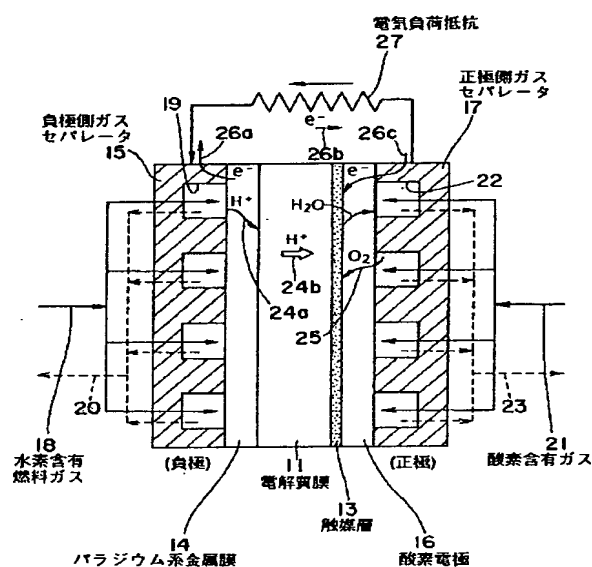
- 1 1 電解質膜
- 1 2 水素解離用の触媒層
- 1 3 水素酸化用の触媒層
- 1 4 パラジウム系金属膜
- 1 5 負極側ガスセパレータ
- 1 6 酸素電極
- 1 7 正極側ガスセパレータ

- 1 8 水素含有燃料ガス
- 1 9 燃料ガス流路
- 2 0、2 3 ストリーム
- 2 1 酸素含有ガス
- 2 2 酸素含有ガス流路
- 2 4 a プロトン H^+
- 2 4 b プロトン H^+ の流れ
- 2 5 O_2 の流れ
- 2 6 a ~ 2 6 c 電子 e^- の流れ
- 2 7 電子負荷抵抗

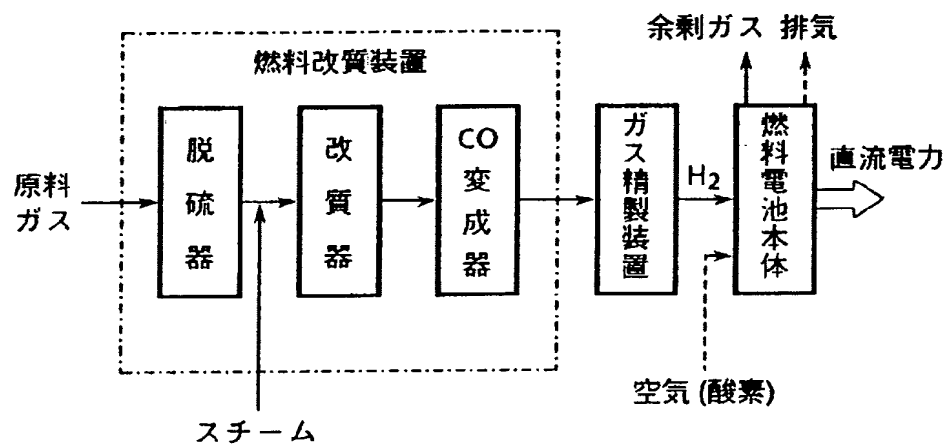
【図 1】



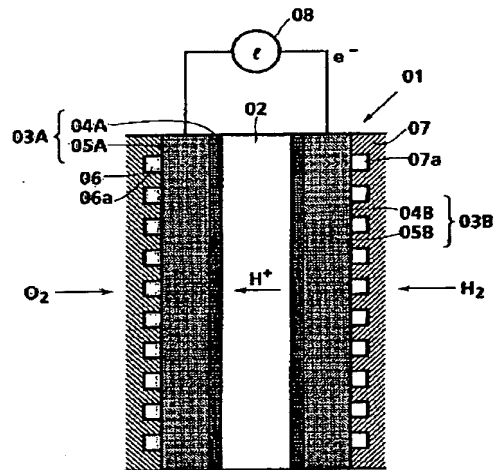
【図 2】



【図 3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成4年6月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 水素を含有するガスを燃料として作動する燃料電池において、プロトン伝導型の電解質層の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜を配設してなり、当該水素分離膜を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層に伝達して発電を行うことを特徴とする燃料電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明に係る燃料電池の構成は、水素を含有するガスを燃料として作動する燃料電池において、プロトン伝導型の電解質層の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜を配設してなり、当該水素分離膜を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層に伝達して発電を行うことを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】これらのパラジウム系金属膜における水素の通過については、Grahamの発見以降多くの研究がなされており、その透過機構の設定は、次のとおりである。

- (1) 処理ガス側の膜の表面に水素分子が吸着する。
- (2) 吸着水素分子が吸着したまま水素原子に解離する。
- (3) 吸着原子が電離しプロトンと電子に分離し、電子を金属格子に授与する。
- (4) プロトンの状態で膜の処理ガス側から反対側（精製水素側）に拡散する。
- (5) 反対側でプロトンが金属格子から電子を受容し吸着状の原子が生成する。
- (6) 吸着水素原子2個の結合により、吸着水素分子を生成する。
- (7) 膜面から水素分子を脱着する。

上述のステップにより、解離吸着してプロトン状態になりうる水素のみが、膜中を拡散透過できることとなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【実施例】以下、本発明による燃料電池が有効であることを、以下の実施例に基づいて説明する。電圧×電流特

性(1V特性)が $0.75\text{V} \times 0.2\text{A}/\text{cm}^2$ すなわち電力密度で $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ にて電池を動作させるとき、電池を流れる水素のフラックスを求めてみる。電池の電圧効率を64%として、1W当りの水素必要量は約 $0.025\text{mol}/\text{h} \cdot \text{w}$ であるから、電力密度 $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ のときの水素フラックス ϕ_{H_2} は $(0.025)(0.15)\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} = 1.37\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ となる。つぎに、前記の水素フラックスを得るためのパラジウム系金属膜の条件を検討してみる。当該パラジウム系金属膜を通しての水素フラックス

$$\phi_{\text{H}_2} = K \cdot \exp[-E_a/RT] \cdot (\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}) \quad \dots (1)$$

ここで、

K : 水素透過係数 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)

P_H, P_L : それぞれ水素についての上流側分圧、下流側分圧(atm)

E_a : 拡散に対する活性化エネルギー ($=2550\text{cal}/\text{mol}$)

R : 気体定数 ($=1.987\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$)

T : 絶対温度(K)

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】ここで、操作温度を 120°C ($=393\text{K}$)とし、下流側水素分圧は仮に $P_L=0\text{atm}$ とする。また、パラジウム系金属膜として、 $\text{Pd} \cdot \text{Ag}$ 合金膜を採用する。その膜厚と水素透過係数とは反比例するので、膜厚を調整することで、水素透過係数 K を所定値に設定することができ、比較的容易に $K=200 \sim 300$ の値を実現することができる。上記数式(1)から、水素フラックス $\phi_{\text{H}_2}=1.37\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ を得る上流側水素分圧 P_H を求めると、 $P_H=0.0143 \sim 0.0322\text{atm}$ となる。

(1) 電池の構造条件

セルの有効発電面積 : $5\text{cm} \times 5\text{cm}$

電解質膜(材質) : パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜

(膜厚さ) : $125\mu\text{m}$

(イオン交換容量 A_e) : $1.1\text{meq}/\text{g-resin}$

触媒層(材質) : Pt 担持カーボン粒子層(水素極側、酸素極側)

(膜厚さ) : 0.12mm

(Pt 担持量) : $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$

水素分離金属膜(材質) : $\text{Pd} \cdot \text{Ag}$ 合金膜

(Ag 含有率) : $25\text{wt}\%$

(膜厚さ) : 約 $10\mu\text{m}$

酸素電極(材質) : 多孔質カーボン製シート

ϕ_{H_2} は、下記「数1」に示す式で与えられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【数1】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】燃料電池に流通させた水素含有ガスおよび酸素含有ガスは、電池性能から見て過剰となっているが、本発明で提案した電池構成で発電できることが判った。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

(厚さ) : 約0.4mm

ガスセパレータ (材質) : SUS316L

(溝形状) : 巾0.4mm×深さ0.5mm×ピッチ1mm

(2) 操作条件

温度 : 100℃

圧力 : 常圧

水素含有ガス (組成) : H₂ : 30モル%, H₂O : 30モル%,
N₂ : 38.5モル%, CO : 1.5モル%

(流量) : 1200Ncc/min

酸素含有ガス (組成) : 加湿空気 (O₂ : 19%, N₂ : 71%,
H₂O : 10%)

(流量) : 1500Ncc/min

(3) 発電性能

電圧 : 0.7V

電流密度 : 0.08A/cm²

【提出日】平成4年6月3日

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】(実施例2)次に、図2に示した燃料電池の構成に係る実施例を説明する。本実施例では、パラジウム系合金膜14としてPd・Ag合金膜を用い、直接電解質膜11と接合している。この構造および操作条件と及び得られた発電特性の結果を以下に示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】燃料電池に流通させた水素含有ガスおよび酸素含有ガスは、電池内でガス側に濃度分布が形成されないように、電池性能から見て過剰供給量となっているが、本発明で提案した電池構成で発電できることが判った。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】

(1) 電池の構造条件

セルの有効発電面積 : 5cm×5cm

電解質膜 (材質) : パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜

(膜厚さ) : 125μm

(イオン交換容量Ae) : 1.1meg/g-resin

触媒層 (材質) : Pt担持カーボン粒子層 (ただし、酸素極側のみ)

(膜厚さ) : 0.12mm

(Pt担持量) : 1.5mg/cm²

水素分離金属膜 (材質) : Pd・Ag合金膜

(Ag含有率) : 25wt%

(膜厚さ) : 約10μm

酸素電極 (材質) : 多孔質カーボン製シート

(厚さ) : 約0.4mm

ガスセパレータ (材質) : SUS316L

(溝形状) : 巾0.4mm×深さ0.5mm×ピッチ1mm

(2) 操作条件

温度 : 101℃

圧力 : 常圧

水素含有ガス (組成) : H₂ : 20モル%, H₂O : 30モル%,
N₂ : 48.5モル%, CO : 1.5モル%

(流量) : 1240Ncc/min

酸素含有ガス（組成）：加湿空気（ O_2 ：19%， N_2 ：71%，

H_2O ：10%）

（流量）：1550Ncc/min

（3）発電性能

電圧：0.71V

電流密度：0.05A/cm²

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る燃料電池の構成図である。

【図2】本発明の別の実施例に係る燃料電池の構成図である。

【図3】従来技術による燃料電池システムの概略を示す図である。

【図4】従来の固体高分子電解質膜燃料電池を示す構成図である。

【符号の説明】

11 電解質膜

12 水素解離用の触媒層

13 水素酸化用の触媒層

14 パラジウム系金属膜

15 負極側ガスセパレータ

16 酸素電極

17 正極側ガスセパレータ

18 水素含有燃料ガス

19 燃料ガス流路

20, 23 ストリーム

21 酸素含有ガス

22 酸素含有ガス流路

24a プロトンH⁺

24b プロトンH⁺の流れ

25 O₂の流れ

26a～26c 電子e⁻の流れ

27 電子負荷抵抗

フロントページの続き

(72) 発明者 内田 俊之

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島製作所内